

No title available.

Patent Number: FR2583753

Publication date: 1986-12-26

Inventor(s):

Applicant(s):: KUKALENKO STEPAN (SU)

Requested Patent: DE3524629

Application Number: FR19850009391 19850620

Priority Number(s): DE19853524629 19850710

IPC Classification:

EC Classification: A01N47/18, A01N47/18, C07D235/32

Equivalents: CH664562, JP61291591

Abstract

Metal complex salts of ethylene-bis-dithiocarbamate and benzimidazolyl-carbamate of formula (I) are new: (M is Zn and n is 1 or 2; or M is Cu and n is 1; all 3 cpds. are specifically claimed). Pref. CuCl₂ or ZnCl₂ is reacted with methyl N-(benzimidazol-2-yl) carbamate (II) in aq. soln. at 20-90 deg.C. Reaction mixt. is treated with an aq. soln. of Na ethylene bis-dithiocarbamate (III).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

② 公開特許公報 (A) 昭61-291591

⑤ Int. Cl.

C 07 F 1/08
A 01 N 55/02
C 07 F 3/06

識別記号

府内整理番号

④公開 昭和61年(1986)12月22日

7457-4H
7144-4H
7457-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)

④発明の名称 エチレンビスジオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類並びにそれらの製造法

②特 頼 昭60-130949

②出 頼 昭60(1985)6月18日

④発明者 ステパン サフロノビ ソ連国, モスクワ, ポロンツオブスカヤ ウリツア, ツチ クカレンコ 32/36, クバルチーラ 30

④出願人 ステパン サフロノビ ソ連国, モスクワ, ポロンツオブスカヤ ウリツア, ツチ クカレンコ 32/36, クバルチーラ 30

④出願人 ビクトル アレキサン ドロビツチ ソ連国, モスクワ, ウリツア メンジンスコゴ, 27, クバルチーラ 270

④代理人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に続く

明細書

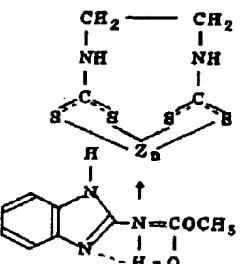
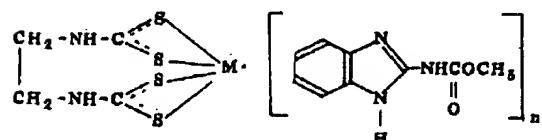
2. 式

1. 発明の名称

エチレンビスジオカルバミン酸および
N-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバ
ミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の
錯塩類並びにそれらの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

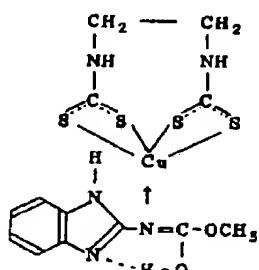


の [N-(ベンズイミダゾイル-2)-O-Me
チルカルバメト] 亜鉛エチレンビスジオカルバメ
ートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

3. 式

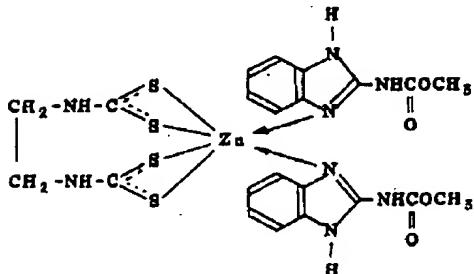
式中 M は亜鉛または銅であり、そして n は 1
または 2 である。
のエチレンビスジオカルバミン酸および N-
(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメ
チルエステルの亜鉛および銅の錯塩。

以下余白



の〔N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト〕銅(I)エチレンビスジテオカルバメートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

4 式



のジ-〔N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバムト〕亜鉛エチレンビスジテオカルバメートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

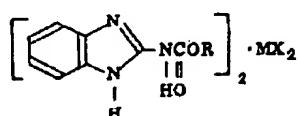
5. 銅塩化物または亜鉛塩化物をN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルと水性媒質中で20~90℃の温度において反応させ、次いでエチレンビスジオカルバミン酸ナトリウムを添加し、そして所望生成物を単離す

〔先行技術〕

ベンゼイミダゾール誘導体類が種々の作物についての菌類エリシファレス (Erysiphales) を抑制する高度に有効な製剤であるが、菌類ペロノスボラレス (Peronosporales) に対して効能がないことが知られている（米国特許第 3,657,443 号、第 4,242,739 号参照）。

その上、ジテオカルバメート類の部類の中の殺菌剤は菌類ペロノスボラレス (Peronosporales) に対して活性であるが、菌類エリシファレス (Erysiphales) に対して無効であることも知られている (N.N. メルニコフ (Melnikov) "ケミストリー・アンド・テクノロジー・オブ・ペストサイド (Chemistry and Technology of Pesticides)" , キミヤ・パブリッシャーズ (Khimiya Publishers) , M. , 1974 参照)。

一般式



ることを特徴とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の化合物を製造する方法。

6. 活性成分として特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩を、0.01～9.9.5質量%の活性成分および残部の充填剤の比率で含有することを特徴とする活性成分および充填剤からなる殺菌組成物。

3 発明の詳細な説明

〔応用すべき工業分野〕

本発明は、新規な化学的化合物、すなわち、エチレンビスジテオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類、それらを製造する方法、および農業における殺菌剤(fungicide)および非金属物質のための防腐剤(antiseptic)としての使用に関する。

以下全白

式中 R は低級アルキルであり、M は Zn または Cu であり、そして X は Cl, Br, アセテート またはプロピオネートである、
の N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン 酸のアルキルエスチルの錯塩類はこの分野において知られている (1970 年に発行された西独特許第 1,957,712 号参照)。

しかしながら、これらの化合物は不十分な殺菌活性を有する。

本発明による化合物、すなわち、エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類は新規でありかつ文献において従来知られていない。

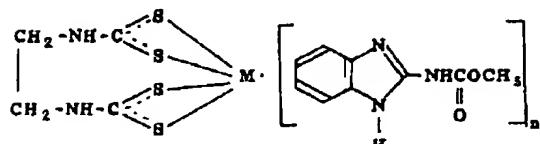
〔解決しようとする問題点〕

本発明は、このような新規な化合物・増大した殺菌活性および拡大された作用範囲を有するエチレンビスジテオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステ

ルの亜鉛および銅の錯塩類・を提供することに關する。

〔問題を解決しようとする手段〕

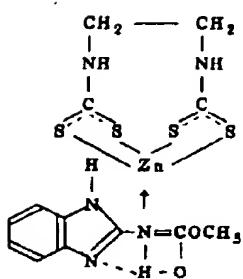
この目的は、本発明による新規な化合物・
一般式



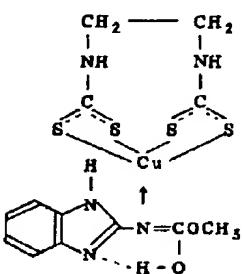
式中 M は銅または亜鉛であり、そして
n は 1 または 2 である。
のエチレンビスジテオカルバミン酸および N -
(ベンズイミダゾリル-2) - カルバミン酸メチ
ルエスチルの亜鉛および銅の錯塩類・により適成
される。

本発明によれば、次の特定の化合物が得られる：
以下余白

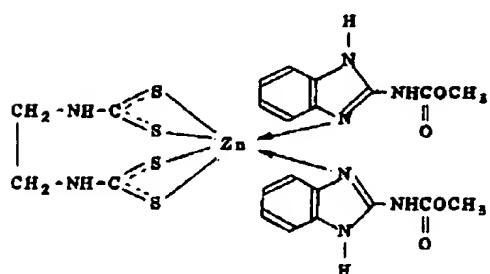
式



の [N - (ベンズイミダゾリル-2) - O - メチ
ルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジテオカルバメ
ート (化合物 1) 、式



の [N - (ベンズイミダゾリル-2) - O - メチ
ルカルバマト] 銅(II)エチレンビスジテオカルバメ
ート (化合物 2) および式



のジ [N - (ベンズイミダゾリル-2) - O - メ
チルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジテオカルバ
メート (化合物 3) 。

また、本発明は、銅塩化物または亜鉛塩化物を
N - (ベンズイミダゾリル-2) - カルバミン酸
メチルエスチルと 20 ~ 90°C の温度において水
性媒質中で反応させ、次いでエチレンビスジテオ
カルバミン酸ナトリウムの水溶液を添加し、そし
て所望の生成物を回収する方法により上に特定し

た化合物を製造する方法に関する。

さらに、本発明は、活性成分としてエチレンビ
スジテオカルバミン酸および N - (ベンズイミダ
ゾリル-2) - カルバミン酸メチルエスチルの亜
鉛および銅の錯塩と充填剤とを、0.01 ~ 9.95
質量% (per cent by mass) の活性成分および
残部の充填剤の比率で、含有する殺菌
(fungicidal) 成分に関する。

〔操作〕

本発明による新規な化合物は、水および有機溶
媒中に不溶性でありかつ 200°C 以上の温度にお
いて分解する粉末状物質からなる。

新規な化合物の構造は、元素分析、ならびに
IR および X 線電子分光分析の方法により確認さ
れた。

この [N - (ベンズイミダゾリル-2) - O -
メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジテオカル
バメートは 230°C 以上の分解温度をもつ黄色物
質からなる。

$\text{N}-(\text{ベンズイミダゾリル}-2)-\text{O}-\text{メチルカルバムト} \text{ 鉄(II)} \text{ エチレンビスジテオカルバメート}$ は200℃以上の分解温度をもつかつ色物質を表わす。

$\text{N}-(\text{ベンズイミダゾリル}-2)-\text{O}-\text{メチルカルバムト} \text{ 亜鉛エチレンビスジテオカルバメート}$ は280℃以上の分解温度をもつ淡黄色物質である。

これらの化合物は次の方法で製造される。

亜鉛塩化物または銅塩化物の水溶液および $\text{N}-(\text{ベンズイミダゾリル}-2)-\text{カルバミン酸メチルエステル}$ の水性懸濁液を反応フラスコに供給する。この反応塊を20~90℃の範囲内の温度において10~60分間かきませる。次いで、反応塊を冷却後、エチレンジアミンの水溶液二硫化炭素およびカ性ソーダの水溶液から調製したエチレンビスジテオカルバミン酸ナトリウムの水溶液をそれに徐々に加える。この反応を激烈に搅拌しながら20~60分の期間実施する。所望生成物を慣用法により単離する。

(Pseudopeziza tracheiphila)、コニオトリクム・ジプロジエラ (Coxiothyrium diplodiella) およびアドウのボトリテス・シレア (Botrytis cinerea)、セイヨウカボチャのフサリクム・オキシスボルム (Fusarium oxysporum)、果実のモニリア (Monilia)、ボリテグマ (Polystigma)、ココミセス (Cocomyces)、キューカーピツ (Cucurbita) のコレトトリテニム (Collototrichum)、バクテリクム・ラクリマンス (Bacterium lacrymans)、フライクム・オキシスボルム (Fusarium oxysporum)、エリシフェ (Erysiphe)、およびトマトのバクテリクム・ベシカトリクム (Bacterium Vesicatorium) およびフィトフトラ・インフェスタンス (Phytophthora infestans) に対して高い効果および複合作用 (complex action) を有する。

本発明による殺菌剤は主として懸濁液および懸濁性粉末として使用される。このような組成物中の活性成分の濃度は0.01~9.9.5質量%の範

このようにして製造される化合物は低い毒性の物質の部類に關係する。ラットについての LD₅₀ (経口的投与) は 2,000 mg/kg 以上である。

本発明による化合物の殺菌的性質を、種々の気候条件のもとで植物、技術的、ウリ科の果実および穀類について研究した (40種類の感染体について 20種類の農場の作物について)。

化合物 1~3 は 0.3~0.6 kg/ヘクタールの適用割合で感染体 (Infectant) エリシフェレス (Erysiphales) [スファエロセカ (Sphaerotricha)、ウンシヌラ (Uncinula)、エリシフェ (Erysiphe) 属]、ペロノスホラセアエ (Peronosporaceae) 族 [ペロノスホラ (Peronospora)、プラスマボラ (Plasmopara)、シュードペロノスボラ (Pseudoperonospora) 属] およびフィトフトラセアエ (Phytophthoraceae) 族に対して、ならびにブッシニア・グラミニス (Puccinia graminis)、セプトリア・グラミニス (Septoria graminis)、シュードペジサ・トラネイフィラ

圏内で変化する。

組成物の調製は、常法において本発明による鉛塩をビヒタル、例えば、水、アセトン、エタノール、シリカ充填剤、チャイナクレーと混合または粉碎することによって実施される。

こうして、懸濁性粉末を調製するためには、本発明による化合物、ポリエチレングリコールのアクリルエステル混合物、サルファイト-エタノールスロップ (slop)、シリカ充填剤およびチャイナクレーを相互に混合する。

懸濁液を調製するためには、本発明による化合物を適当な溶媒、例えば、水、アセトン、エタノールと混合する。

次の実施例により、本発明を説明する。

実施例 1

6.8 g (0.05モル) の亜鉛塩化物の水溶液を搅拌機を備える反応フラスコに供給し、そして 9.55 g (0.05モル) の $\text{N}-(\text{ベンズイミダゾリル}-2)-\text{カルバミン酸メチルエステル}$ を水性懸濁液の形態で激烈に搅拌しながらそれに加える。

この反応混合物を10～20分間攪拌し、次いで4.3g(0.05モル)のエチレンジアミンの70%溶液、7.62g(0.1モル)の二硫化炭素および4g(0.1モル)の10%の水溶液の形態のカ性ソーダから調製したエチレンビスジテオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を徐々に加える。淡黄色の沈殿が形成する。攪拌を均一な着色した懸濁液が形成するまでさらに20～30分間続ける。沈殿を浮過し、洗浄して塩素イオンを除去し、そして乾燥すると、21.3g(理論値の91%)の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジテオカルバメート、230℃以上において分解が得られる。

実測値、%: C 33.59, H 3.94, N 14.99, Zn 1.53, $C_{15}H_{15}N_5O_2S_4Zn$ 。

計算値、%: C 33.41, H 3.24, N 14.99, Zn 1.399。

実施例2

攪拌機還流冷却器および温度計を備える反応フラスコに、20mLの水中の1.7g(0.1モル)の

実施例3

還流冷却器、攪拌機および温度計を備える反応フラスコに、50mLの水中の5.5g(0.04モル)の塩化亜鉛の溶液を供給し、そして加熱(90～95℃の温度)しながら1.15g(0.06モル)のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸(BMA)メチルエステルとともに2時間攪拌する。次いでこの混合物を冷却し、浮過する。残留物を水でよく洗浄し、乾燥し、アセトニトリルから再結晶化すると、1.5g(理論値の96.3%)の組成(BMA)₂·ZnCl₂の錯塩が226℃で溶融する白色粉末として得られる。

得られる錯塩の1.04g(0.02モル)の水性懸濁液に、エチレンビスジテオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。前記水溶液は1.7g(0.02モル)のエチレンジアミンの水溶液(70%)、3g(0.04モル)の二硫化炭素および1.6g(0.04モル)のカ性ソーダの10%水溶液を反応させることによって調製した。この反応混合物を室温において1時間攪拌する。淡黄

CuCl₂·2H₂Oの溶液および6.0mLの水中の1.91g(0.1モル)のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの懸濁液を供給する。この反応塊を50℃の温度において1時間攪拌する。次いで、反応塊を30℃に冷却後、8.6g(0.1モル)のエチレンジアミンの70%溶液、8g(0.2モル)の50mLの水中のカ性ソーダおよび15.2g(0.2モル)の二硫化炭素から調製したエチレンビスジテオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。この暗かつ色の反応塊を室温において40分間攪拌する。沈殿を浮過し、4で洗浄すると、3.3g(理論値の71.1%)の[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]銅(II)エチレンビスジテオカルバメートが得られる。分解温度は200℃以上である。

実測値、%: C 34.01, H 3.01, N 15.26, Cu 14.12, $C_{15}H_{15}CuN_5O_2S_4$ 。

計算値、%: C 33.57, H 3.26, N 15.06, Cu 13.66。

以下余白

色の生ずる沈殿を浮過し、水で洗浄し、乾燥すると、1.27g(理論値の96.2%)のジ-[N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジテオカルバメート、280℃において分解が得られる。

実測値、%: C 40.18, H 3.49, N 17.18, S 19.59, Zn 10.27, $C_{22}H_{24}N_6O_4S_4Zn$ 。

計算値、%: C 40.15, H 3.68, N 17.02, S 19.48, Zn 9.93。

実施例4

菌類フサリウム・モニリホルメ(Fusarium moniliforme)、アスペルギルス・ニガ(Aspergillus niger)、リゾクトニア・ソラニ(Rhizoctonia solani)の菌糸体への化合物の効果

本発明による化合物をアセトンと混合し、そして溶融したグルコース-ジャガイモ寒天(この栄養培地の温度は50～60℃である)中に培養条件下に導入し、次いでペテトリ皿中に分散させた。培地の分散後18～20時間において、寒天板の

接種を行う。25～26℃において適当な時間の経過後、菌のコロニーの直径を測定する。菌類の菌糸体への調製物の試験は、0.003重量%の活性成分の濃度において、TMTD（テトラメチルチウラムジサルファイド）を参照物質として用いて実施する。実験は3回反復する。

菌糸体の生長阻止を、次のエボットの式 (Ebbot formula)により計算する：

$$T = \frac{D_c - D_0}{D_0} \cdot 100\%$$

ここで、

Tは培養生長の阻止(%)であり、

D₀は対照における培養コロニーの直径であり、

そして

D_cは調製物を用いる試料における培養コロニーの直径である。

試験結果を下表1に記載する。

以下余白

菌類の菌糸体への化合物の試験の結果

表 1

化合物 濃度、活性 化合物の 量	菌類の生長の阻止、%				
	<i>Penicillium</i> <i>monili-</i> <i>formae-</i>	<i>Aspergillus</i> <i>nigra-</i>	<i>Rhizocto-</i> <i>nia</i>	<i>Aspergillus</i> <i>sojae-</i>	<i>Rhizocto-</i> <i>solani</i>
	1	2	3	4	5
1	0.003	100	100	100	100
2	0.003	100	100	100	100
3	0.003	100	100	100	100
アミメチルチウラム ジサルファイド(参照)	0.003	100	100	100	100

実施例 6

非金属物質の破壊を生ずる菌類の純粋な培養物の菌糸体に対する防腐活性に関する化合物の効果：

アスペルス・ニガー (*Aspergillus niger*)、チャエトミウム・グロボスム (*Chaetomium globosum*)
ペシロムセス・バリオチ (*Paecilomyces varioti*)、ペニシリウム・サイクロピウム
(*Penicillium cyclopium*)。

化合物1～3の防腐活性の決定手順は、前の試験において記載した手順に類似する。参照物質として、ペンタクロロフェノールを使用する。

試験結果を下表2に示す。

以下余白

表 2

防腐活性についての化合物の試験結果

化合物	濃度・活性 成分の%	菌糸体の生長阻止、%				
		Aspergil- lus niger	Chaeto- rium globosum	Paeoni- mucos variolos	Penici- lillum cyclopium	
		1	2	3	4	5
1	0.003	100	100	100	100	100
2	0.003	100	100	100	100	100
3	0.003	100	100	100	100	100
ベンタクロロ フェノール (参照)	0.003	98	100	97	100	

実施例 6

キュウリおよびコムギのエリシフェ (Erysiphe)
に関する化合物の活性の試験

本発明による化合物を温室の条件下に試験する。試験化合物の水性懸濁液を活性成分の種々の濃度において、キュウリまたはコムギの植物に噴霧する。対照植物には水を噴霧する。乾燥後、植物をエリシフェ・シコラセアルム (Erysiphe cichoracearum) およびエリシフェ・グラミニス (Erysiphe graminis) の分生糸の水性懸濁液で人工的に感染させる。植物を温室内に20～25℃の温度において保持する。菌類の感染後10日において、対照植物および本発明による製剤で処理した植物について病気の進行を評価する。コムギの変種は「クラスノゼルナヤ (Krasnozernaya)」である。キュウリの変種は「ムノゴブロドニ (Mnogopliodny) VSKhV」である。実験は3回反復する。

実験の結果を表3に示す。

以下余白

表 3

病気の進行の阻止、%

製剤	濃度、活性成分の量	Erysiphe cichorae- cearum		
		1	2	3
化合物 1				
	0.05	100	100	100
	0.025	100	97.5	-
	0.012	98.0	96.0	-
	0.006	95.0	90.0	-
	0.003	94.0	-	-
	0.0015	90.0	-	-
化合物 2				
	0.05	100	100	100
	0.05	99	-	-
	0.05	-	-	-
N-(ベンズイミダ- ゾリル-2)-カル- バミン酸のチカルエ スタル(参照)				
	0.025	-	-	-
	0.012	-	-	-
	0.006	-	-	-
	0.003	-	-	-
	0.0015	-	-	-
エチレンビスシグオ カルバミン酸アミド (参照)				
	0.05	-	-	-
	0.025	-	-	-
	0.012	-	-	-
	0.006	-	-	-
	0.003	-	-	-
	0.0015	-	-	-
N-(ベンズイミダ- ゾリル-2)-カル- バミン酸のチカルエ スタルとエチレンビ スジカルバミン 酸アミドとの複合 物(1:1),(2:1)				
	0.003	92.0	-	-
	0.0015	72.0	-	-
N-(ベンズイミダゾリル-2)- カルバミン酸チカルエスカルエ チカルエスカルエスカルエ N,N-ジカル-N'-ジカル- カルオロメルカルカル-N'- フェニカルカルカルカル				
	0.5	98.0	98.0	-
	0.5	97.0	-	-
	0.5	94.0	-	-
	0.12	90.0	-	-
	0.006	76.0	-	-

実施例 7

種々の菌類の抑制における化合物 1 の効果研究
化合物 1 を灰色腐敗病 (gray rot) 感染体がト
リテス・シネレア (*Botrytis cinerea*) に対する
その効果について、0.05% の活性成分の濃度
において温室 (hothouse) の条件下にマメ (ラ
シアン・ブラックス (Russian Blacks)-ラスキ
エ・チルニイエ (Russkiye Chernyye) 变種) お
よびアドウについて試験する。

植物を 7 ~ 10 番の段階に生長させる。感染は
ニンジン床天上で培養した菌類がトリテス・シネ
レア (*Botrytis cinerea*) の胞子懸濁を用いて
実施する。分生子の含量は 150.000 ~
200,000 / ml である。保護作用の研究につい
て、試験化合物で植物を処置した後 1 ~ 1.5 時間
に感染を実施する。

接種後、植物を 26 °C の温度および 100% の
相対空気湿度において温った室内に 24 時間保持
する。植物の損傷度の評価を感染後 5 ~ 7 日目に
実施する。試験結果を下表 4 に記載する。

表 4

マメおよびアドウの灰色腐敗病 (*Botrytis cinerea*)
に関する化合物の殺菌活性

化合物	濃度、活性 化合物の量	病気の進行の阻止、%		
		マメ	アドウ	対照
化合物 1				
	0.5	98.0	98.0	-
	0.5	97.0	-	-
	0.5	94.0	-	-
	0.12	90.0	-	-
	0.006	76.0	-	-
N-(ベンズイミダゾリル-2)- カルバミン酸チカルエスカルエ チカルエスカルエスカルエ N,N-ジカル-N'-ジカル- カルオロメルカルカル-N'- フェニカルカルカルカル				
	0.5	95.0	85.0	-
	0.5	90.0	-	-
	0.5	88.0	-	-
	0.5	85.0	-	-
	0.12	80.0	-	-
	0.006	76.0	-	-

実施例 8

トマトの遅い腐枯れ病 (late blight) [フィトトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*)] に対する化合物 1 の効果の研究

トマトの遅い腐枯れ病に対する化合物 1 の効果を研究する実験を、温室の条件下にクリボフスキ (Gribovskij) トマト変種について実施する。ジャガイモのスライス上で培養した菌フィトトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) の胞子懸濁液により、接種を行う。

保護作用の研究において、トマトの接種を 1.5 ~ 2 時間後に実施する。接種後、植物を温った室内に 18°C の温度および 100% の相対空気湿度において 24 時間保持する。

植物の損傷度の評価を、接種後 4 日目および 5 日目に実施する。結果を下表 5 に記載する。

以下余白

化合物 2 の効果の研究を、「クリボフスキ (Gribovskij) 変種のトマト植物について実施する。植物を製剤で処理し、次いで菌フィトトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) の分生子の水性懸濁液で人工的に感染させる。懸濁液中の胞子の濃度は水 1 ml につき 50,000 である。接種前、遊生子を除去するため、分生子の懸濁液を 10°C の温度に 40 分間保持する。接種後、植物を温った室内に 20 ~ 22°C において 24 時間保持する。6 日後、病気による葉の損傷度を決定する。評価を 5 点の目盛りに対して視的に実施する。実験を 3 回反復する。参照化合物として、ジネブ (Zinab) - N,N'-エチレンビスジテオカルバミン酸亜鉛を使用する。

試験結果を下表 6 に記載する。

モスクワ (Moscow) 区域の畑の条件下でトマトの遅い腐枯れ病を抑制する目的で製剤を試験するとき、植物を生长期間の間に化合物 2 で 2 回処置する。製剤を用いる植物の第 1 回の噴霧は病気の発生前に実施し、その後 14 日目に第 2 回の噴霧

表 5

トマトの遅い腐枯れ病に対する化合物 1 の効果
(*Phytophthora infestans*)

製剤	濃度、活性成分の%	病気の進行の阻止、%
化合物 1	0.015	93.0
	0.0075	91.0
N,N'-エチレンビスジテオカルバミン酸亜鉛 (参照)	0.015	76.0
N-(ヘンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステル (参照)	0.015	62.0
対照における病気の進行		0.0
	31 - 33%	

実施例 9

トマトの遅い腐枯れ病 (late blight) [フィトトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*)] の抑制における化合物 2 の効果の研究

を行う。参照化合物はポリカルバシン (polycarbacin) - N,N'-エチレンビスジテオカルバミン酸亜鉛とエチレンビス (テオカルバモイル) ジサルファイドとの複塩である。実験を 2 回反復する。試験結果を下表 6 に示す。

以下余白

表 6

トマトの速い腐枯れ病(Phytophthora infestans)
の抑制における試験結果

No	製 剤	病気の進行阻止、%		
		濃度、活性	条件	
			成分の%	温 室 烟
1	2	3	4	5
1 化合物 2		0.05	100	
		0.025	100	
		0.15		100
2	N,N'-エチレンビスジオカルバミン 酸亜鉛(参照)	0.05	99	
		0.025	97	
3	ポリカルバミン(参照)	0.15		90
4	N,N'-エチレンビスジオカルバミン 酸銅	0.05	9	
		0.025	85	
5	N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステル	0.05	0	
6	N,N'-エチレンビスジオカルバミン酸銅とN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルとの混合物(1:1)	0.05	85	
		0.025	80	

温室試験。対照における病気の進行度 - 71 %。

烟試験。対照における病気の進行度 - 46 %。

実施例 10

菌類の菌糸体 - ジャガイモの感染体: フサリクム・サムブシヌム(Fusarium sambucinum)、
スフェロプシス・マロルム(Sphaeropsis malorum)、リゾクトニア・ソラニ(Rhizoctonia solani)についての化合物3の試験

化合物3の試験手順は、植物病原菌類フサリクム・モニリオフォルム(Fusarium moniliforme)
アスペルギルス・ニガー(Aspergillus niger)
の菌糸体についての試験に用いられた手順に類似
するが、製剤はグルコース-ジャガイモ培地ではなく糖蜜-寒天培地中に導入する。

試験結果を下表7に示す。

以下ぶ白

表 7

ジャガイモの病気の感染体に対する殺剤の試験結果

剤 剤 剤	濃度、活性 成分の%	感染体菌類の菌糸体の生長阻止、%			
		<i>Fusarium</i> <i>sambucin-</i> <i>um</i>	<i>Sphaero-</i> <i>pals</i>	<i>Aspergi-</i> <i>llus</i>	<i>Rhizocto-</i> <i>nia</i>
1. 化合物 3	0.003	96	100	99	97
	0.001	86	86	97	89
2. テトラメチルテトラム ジアルファイド (参照化合物)	0.003	96	95	95	86
	0.001	57	66	50	-

実施例 1.1

コムギおよびスグリ (currant) の病気の抑制における本発明による化合物の効果の研究

コムギの病気の抑制における本発明による化合物により生成される作用の研究において、植物を生長期間の間に殺菌剤で2回噴霧する。第1回の噴霧はコムギの分かつ段階の間に実施し、第2回は葉・茎形成段階に実施する。実験を3回反復する。

黒スグリ (black currant) の病気の抑制における化合物の作用の研究において、果実をもつ黒スグリのかん木を生長期間の間に殺菌剤で2回処置する。黒スグリの第1回の噴霧は開花前に実施し、第2回は果実の収集後に実施する。

試験結果を下表 8 に示す。 以下余白

表 8

コムヤおよび黒スクリの病気の抑制における化合物の結果

No.	製 剤	濃度、活性 成分の%	病 气 の 固 止、%			
			Erysiphe graminis	Puccinia graminis	Sphaero- theca morsuviae	Puccinia ribis
1.	化合物 2	0.05	98.0	65.0	96.0	60.0
2.	化合物 3	0.05	98.0	90.0	97.0	92.0
3.	N-(ベンズイミダゾリル -2)-カルバミン酸メチ ルエステル(参照)	0.05	99.0	60.0	98.0	58.0
	対照(病気の進行、%)		35.0	30.0	38.0	35.0

実施例 12

イネのピリクタリオシス (*piriculariosis*)
(*Piricularia* · *oryzae* (*Piricularia*
oryzae))に対する本発明による化合物の効果

化合物 1 を「デュバブスキー (Dubovsky) 変種」について温室条件下にピリクタリア · オリザエ (*Piricularia* *oryzae*) に対する効果について試験する。試験植物を鉢内で 3 ~ 4 葉段階に生長させる。

ニンジン寒天上で培養させた菌ピリクタリア · オリザエ (*Piricularia* *oryzae*) の胞子懸濁液により接種を行う。この懸濁液の濃度は 150,000 ~ 200,000 / ml の分生子である。保護作用の研究において、殺菌剤で植物を処置後 1.5 ~ 2 時間に接種を行う。接種後、植物を温った室内に 24 時間 26 °C の温度および 100 % の相対空気湿度において保持する。植物の損傷度の評価を接種後第 7 ~ 10 日に実施する。

試験結果を下表 9 に示す。

以下余白

表 9

イネのピリクタリオシス (*piriculariosis*)
(*Piricularia* *oryzae*) に対する製剤の効果

製 剤	濃度、活性 成分の%	病 气 の 固 止 %
化合物 1	0.05	100.0
	0.025	90.0
0,0-ジエチル-8-ベン ジルチオホスフェート (参照化合物)	0.05	99.0
	0.025	89.0

対照における病気の進行 - 45 ~ 50 %。

実施例 13

ジャガイモ植物についての化合物 2 の効果の研究(畑の条件)

ジャガイモの遅い腐枯れ病 (late blight)
(*Phytophthora* *infestans*) の抑制における化合物 2 の活性の研究において、植物を生长期中に殺菌剤で 3 回噴霧する。第 1 回の噴霧は病気発生前に実施し、引き続いてその後 1 ~ 2 ~ 14 日

に残りの吸器を行う。参照化合物は15%のエチレンビスジオカルバミン酸亜鉛と65%のオキシ塩化銅との混合物である。ジャガイモの試験変は「オゴニオク(Ogoniyok)」である。実験は3回実施する。試験結果を下表10に示す。

表 10

ジャガイモの遅い網枯れ病(Phytophthora infestans)の抑制における化合物2の試験結果

成 製 剂	濃度、活性成分の%	病気の進行の阻止、%
1. 化合物2	0.2	100
2. クプロサン (Cuprosan):15 %のエチレンビスジオカルバミン酸亜鉛+65 %のオキシ塩化銅	0.2	77
対照における病気の進行	-	25%

実施例14

菌類の純粋な培養物への化合物3の殺菌活性の研究

表IIに示す試験結果から明らかのように、上に特定した試験標本〔これらの菌類は下位菌類(lower fungi)の部類に關係する〕に対する活性において化合物3は、N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエスチルよりすぐれ、そしてエチレンビスジオカルバミン酸亜鉛に実質的に等しい。同時に、化合物3はN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエスチルに感受性の菌類に対する活性においてこの製剤より劣らずそして、ある場合において、すぐれることさえある。これらのデータが立証するように、化合物3は下位の菌類(lower fungi)〔表11、実験1〕および不完全(上位)菌類〔imperfect (higher) fungi〕の代表的なもの(表11、実験2)の両者に対する殺菌活性を有するという利点をもつ。

以下余白

次の病気を引き起す菌類：キュクリのフィジオシス(pythiosis)〔フィジウム種(Pythium sp.)〕、テンサイの根腐れ病およびサトウの根腐れ病〔アレミア種(Bremia sp.)〕、トマトの遅い網枯れ病〔フィトフトラ・インフェスタンス(Phytophthora infestans)〕、オランダイテゴの灰色腐敗病(grey rot)〔ボトリテス・シネレア(Botrytis cinerea)〕、ヒマワリの早い腐敗病(soft rot)〔スクレロチニア・スクレロチロルム(Sclerotinia sclerotiorum)〕、ジャガイモのフォモシス(phomosisis)〔フォマ種(Phoma sp.)〕およびキュクリのフサリウム・ウイルト(fusarium wilt)〔フサリウム種(Fusarium sp.)〕をジャガイモ-デキストロース寒天上で培養した純粋な培養物を試験標本として使用する。

殺菌活性の研究を製剤のアセトン懸濁を寒天培地に導入することにより実施する。第6日に菌類のコロニーの生長阻止についての評価をエバット式(Ebbot formula)により実施する。

表 1-1

純粋な培養物に対する式(I)の新規化合物の試験結果

実験系列 番号	化合物	濃度、活性 成分の量	試験標本の生長の阻止、%			
			Pythium s.p.	Bremia s.p.	Aphanomyces s.p.	Phytophthora infestans
			3	4	5	6
I	化合物 3	0.03	100	100	100	100
	N-(ベンズイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエステル	0.03	10	0	15	0
	N,N'-エチレンビス ジチオカルバミン 酸亜鉛	0.03	84	100	85	95
			Botryotinia cineraria	Sclerotinia sclerotiorum	Phoma s.p.	Fusarium s.p.
II	化合物 3	0.03	100	100	100	100
	N-(ベンズイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエステル	0.03	100	44	70	100
	N,N'-エチレンビス ジチオカルバミン酸 亜鉛	0.03	74	31	36	70

実施例

湿润性粉末の調製

本発明による該剤の効果を、農場の作物の種々の病気の抑制において研究する。植物の噴霧を、湿润性粉末から調製した水性懸濁液により、500～600g/ヘクタールの作用液体の適用割合で実施する。

湿润性粉末を調製するため、50重量部の本発明による化合物、3重量部のポリエチレングリコールのアクリルエステルの混合物、3重量部のタルファイド・エタノールスロップ(slop)、10重量部のシリカ充填剤および34重量のチャイナクレーを均質な混合物が形成されるまで相互に混合する。

〔発明の効果〕

結局、エリシフェ・シコラセアルム(*Erysiphe* *oleacearum*)およびエリシフェ・グラミニス(*Erysiphe* *graminis*)、ならびにトマトおよびジャガイモのフィットフラー・インフェスタンス

(*Phytophthora infestans*)に対する殺菌活性の研究により、本発明による化合物はエリシフェ・シコラセアルム(*Erysiphe oleacearum*)の抑制に用いられるカラタン(Karatan)およびフィットフラー・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)に対して用いられるジネブ(Zineb)の参照剤のそれに合致する高い殺菌活性を示すことが明らかにされた。試験した化合物は参照剤(エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛、TMTDおよびベンタクロロフェノール)に比べて実質的に広い作用スペクトルを有する。本発明による化合物は、ペロノスボラセアエ(*Peronosporaceae*)およびエリシファレス(*Erysiphales*)を包含する種々の農場作物の広い範囲の病気の感染体に高い作用を有する。エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛およびTMTDは種々の植物のエリシファレス(*Erysiphales*)に対して農業における適用において無効でありかつ禁止される。カラタン(Karatan)はエリシファレス(*Erysiphales*)に対してのみ活性であり、そして種々の農場作物

のペロノスボラセアエ (Peronosporaceae) に対して無効である。ベンタクロロフェノールは防腐剤として知られており、そして農場作物の病気の抑制において殺菌剤として使用されない。

したがって、種々の農場作物のペロノスボラセアエ (Peronosporaceae) およびエリシファレス (Erysiphales) を同時に抑制するために本発明による化合物を使用すると、効率の度が減少しつつ製剤の適用割合が少なくなり、ならびに環境汚染が減少する。

特許出願人

ステパン サフロノビッチ クカレンコ
(外18名)

特許出願代理人

弁理士 青木 順
弁理士 西館 和之
弁理士 吉田 雄夫
弁理士 山口 昭之
弁理士 西山 雄也

第1頁の続き

⑦発明者	ピクトル アレキサン ドロビツチ ウドベン コ	ソ連国, モスクワ, ウリツア メスジンスコゴ, 27, クバルチーラ 270
⑦発明者	パレンティナ ベトロ ブナ ブリソバ	ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバルチーラ 197
⑦発明者	ナタリア レオニドブ ナ カルギナ	ソ連国, モスクワ, ピー, ドロゴミロブスカヤ ウリツ ア, 18, クバルチーラ 66
⑦発明者	ニコライ ミハイロビ ツチ ブルマキン	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ ア, 20 コルブス 1,
⑦発明者	マルク エリエビツチ ベルマン	ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, ク バルチーラ 188
⑦発明者	ピクトル イバノビツ チ アベレンツエフ	ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルブ ス 2, クバルチーラ 18
⑦発明者	ミハイル アルセニエ ビツチ サニン	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ ア, 20, コルブス 1
⑦発明者	エレナ イバノブナ アンドレエブナ	ソ連国, セスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ ア, 20 コルブス 1, クバルチーラ 12
⑦発明者	タマラ セメノブナ ブロンチエンコ	ソ連国, モスクワ, ホデインスカヤ ウリツア, 18, クバ ルチーラ 70
⑦発明者	ビオレツタ イバノブ ナ モノバ	ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチ ラ 102
⑦発明者	リュドミラ アレクセ エブナ ジノビエバ	ソ連国, モスクワ, グライボロノブスカヤ ウリツア, 8, コルブス 1, クバルチーラ 108

②発明者	ボリス アレクセエビツチ ザイキン	ソ連国, ミティスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウリツア ブイ. ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
②発明者	ガリナ ミハイロブナ デイミシヤコバ	ソ連国, モスクワ, スラブヤンスキイ ブルバル, 9, コルブス 1,
②発明者	ペトル ペトロビツチ トルノフ	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツア, 20, コルブス 1, クバルチーラ 63
②発明者	ボリス アレクサンドロビツチ ポビキン	ソ連国, ドネプロペトロブスク, プロスペクト ガガリナ, 31, クバルチーラ 41
②発明者	リムマ マルコブナ シヤロニナ	ソ連国, ドネプロペスロブスク, ウリツア ボロシロバ, 3ビー, クバルチーラ 4
②発明者	ボリス エフィイモビツチ ザイツエフ	ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オブラステイ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ 52
②発明者	ガリナ シュリモブナ コティコバ	ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, クバルチーラ 42
②出願人	バレンティナ ペトロブナ ブリソバ	ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバルチーラ 197
②出願人	ナタリア レオニドブナ カルギナ	ソ連国, モスクワ, ビー ドロゴミロブスカヤ ウリツア, 18, クバルチーラ 66
②出願人	ニコライ ミハイロビツチ ブルマキン	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツア, 20 コルブス 1, クバルチーラ 57
②出願人	マルク ユリエビツチ ベルマン	ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, クバルチーラ 188
②出願人	ピクトル イバノビツチ アベレンツエフ	ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルブス 2, クバルチーラ 18
②出願人	ミハイル アルセニエビツチ サニン	ソ連国, モスクワ, エム, カリトニコブスカヤ ウリツア, 20, コルブス 1, クバルチーラ 58
②出願人	エレナ イバノブナ アンドレエブナ	ソ連国, モスクワ, エム. カトリトニコブスカヤ ウリツア, 20 コルブス 1, クバルチーラ 12
②出願人	タマラ セメノブナ プロンチエンコ	ソ連国, モスクワ, ホディンスカヤ ウリツア, 18, クバルチーラ 70
②出願人	ビオレツタ イバノブナ モノバ	ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチーラ 102
②出願人	リュドミラ アレクセエブナ ジノビエバ	ソ連国, モスクワ, グライボロノブセカヤ ウリツア, 8, コルブス 1, クバルチーラ 108
②出願人	ボリス アレクセエビツチ ザイキン	ソ連国, ミティスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウリツア ブイ. ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
②出願人	ガリナ ミハイロブナ デイミシヤコバ	ソ連国, モスクワ, スラブヤンスキイ ブルバル, 9, コルブス 1, クバルチーラ 237
②出願人	ペトル ペトロビツチ トルノフ	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツア, 20, コルブス 1, クバルチーラ 63
②出願人	ボリス アレクサンドロビツチ ポビキン	ソ連国, ドネプロペトロブルスク, プロスペクト ガガリナ, 31, クバルチーラ 41
②出願人	リムマ マルコブナ シヤロニナ	ソ連国, ドネプロペトロブスク, ウリツア ボロシロバ, 3ビー, クバルチーラ 4

特開昭61-291591 (17)

①出願人 ポリス エフィモビツ
チ ザイツエフ
ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オプラステ
イ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ
52

②出願人 ガリナ シュリモブナ
コティコバ
ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, ク
バルチーラ 42